

(5)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **55147512 A**

(43) Date of publication of application: **17 . 11 . 80**

(51) Int. Cl.

**C08F220/06**  
**C08F 2/18**

(21) Application number: **54056637**

(22) Date of filing: **08 . 05 . 79**

(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD**

(72) Inventor:  
**TATEGAMI YOSHIHARU**  
**OGURA MASATO**  
**KITAMURA SHUJI**

**(54) PREPARATION OF HIGH WATER-ABSORPTION  
HYDROGEL**

**(57) Abstract**

**PURPOSE:** To obtain a hydrogel, of high water-absorption, which is useful for a disposable diaper, tampon, a separating agent for water in oil, a water-retaining agent for soil, etc., by the copolymerization of a water-soluble (meth)acrylate and a water-insoluble ethylenic monomer.

**CONSTITUTION:** 95W10pts.wt. of a water-soluble (meth)acrylate (e.g., Na salt, K salt) and 5W90pts. wt. of a water-insoluble ethylenic monomer (e.g., methyl

acrylate, styrene), are copolymerized, to obtain a hydrogel which absorbs water more than ten times its own weight. The polymerization is preferably carried out by suspending the monomer, a catalyst and, if necessary, a crosslinking agent (e.g., 1,4-divinylbenzene, etc.) in water, and atomizing the suspension into an inert gas at 100W250°C, or distributing it on a moving surface in the form of a film.

**EFFECT:** It is possible to industrially and easily obtain an innocuous hydrogel, which can be used in water-containing conditions, for a long period of time without putrefaction.

**COPYRIGHT:** (C)1980,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—147512

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 220/06  
2/18

識別記号

庁内整理番号  
6779—4 J  
6505—4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月17日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑭ 高吸水性ヒドロゲルの製造法

新居浜市一宮町2丁目6番435号

⑯ 特 願 昭54—56637

⑰ 発 明 者 北村周治

⑱ 出 願 昭54(1979)5月8日

茨木市舟木町7—3

⑲ 発 明 者 立上義治

⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社

新居浜市星越町10番3号

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 発 明 者 小倉真人

㉒ 代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高吸水性ヒドロゲルの製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. アクリル酸又はメタクリル酸の水溶性塩と

これと共重合可能な非水溶性エチレン系不飽和単量体とを共重合せしめることを特徴とする高吸水性ヒドロゲルの製造法。

2. アクリル酸又はメタクリル酸の水溶性塩95

～100重量部とこれと共重合可能な非水溶性エチレン系不飽和単量体5～50重量部とを共重合させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高吸水性ヒドロゲルの製造法。

3. 共重合を噴霧又は薄膜共重合法にて実施す

ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高吸水性ヒドロゲルの製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は高吸水性ヒドロゲルの製造法に関する。

さらに詳細には、各種の吸水性材料として、

あるいは吸収して高度に膨潤した状態で使用される親水性ゲル材料として好適に用いることができる高吸水性ヒドロゲルの新規な製造法に関する。

近年、親水性高分子材料の医療産業、食品工業あるいは農芸分野への利用が進むにつれて、特に水不溶性でかつ親水性または吸水性を有する高分子材料が各種のメンブランや液体クロマト担体などの分離精製材料、微生物や植物の培地、コンタクトレンズや縫合部被覆など医療用材料あるいは吸水性や保水性を利用する種々の用途に用いられるようになった。

このような用途に対する高分子材料として、部分的に架橋されたアクリルアミド—アクリル酸ナトリウム共重合体（米国特許第3,670,731号明細書）、自己架橋型アクリル酸アルカリ金属塩重合体（特開昭53—46389号公報）を用いる方法は公知である。

しかし、前者の場合には重合反応、架橋反応及び加水分解と極めて複雑な方法に依らなければ

ばならず、また後者の場合には、溶媒として石油系脂肪族炭化水素を用いるために換装上及び取扱い上の問題がある。

しかして、本発明者らは上述したような欠点のない高吸水性ヒドロゲルの製造法を見出すべく鋭意研究した結果、特殊な溶媒を使用することなく、かつ重合反応のみで高吸水性ヒドロゲルを製造する方法を見出すに至った。

すなわち、本発明はアクリル酸又はメタクリル酸の水溶性塩とこれと共重合可能な非水溶性エチレン系不飽和単量体とを共重合せしめることを特徴とする高吸水性ヒドロゲルの製造法を提供するにある。

本発明方法の実施にあたり用いられるアクリル酸又はメタクリル酸の水溶性塩としてはナトリウム、カリウム、リチウム、アルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等をあげることができる。特にナトリウム、カリウムの塩が好ましい。

本発明方法の実施にあたり用いられるアクリ

(3)

ロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができる。

本発明方法の実施にあたり、アクリル酸又はメタクリル酸の水溶性塩と非水溶性エチレン系不飽和単量体との共重合は一般に95〜10重量部；5〜90重量部、好ましくは85〜20重量部；15〜80重量部の割合にて実施される。非水溶性エチレン系不飽和単量体の割合が5重量部より少なくなるとゲル強度が低下し、一方90重量部を越すようになると吸水量が10%以下に低下するようになるので好ましくない。

触媒としては、過硫酸アンモニウム、<sup>過硫酸リチウム</sup>過硫酸リチウムの如き過硫酸アルカリ金属塩、又はレドックス系等のアクリル酸又はメタクリル酸の水溶性塩の重合に公知の触媒を用いることができる。触媒の使用量は仕込み全単量体を基準にして一般に約0.01〜1重量部用いられる。

本発明方法の実施に当り、共重合はアクリル酸又はメタクリル酸の水溶性塩の重合と同様な方法で実施できるが、好適には噴霧又は薄膜共

(5)

重合又はメタクリル酸の水溶性塩と共重合可能な非水溶性エチレン系不飽和単量体としては、炭素数1〜8のアルキル基を有するアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和酸エステル類、炭素数1〜8のアルキル基を有するビニルエステル類、スチレン類、アクリロニトリル類等を挙げることができる。より具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジドデシル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル、フマル酸ジドデシル等の不飽和酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のビニルエステル類、スチレン、α-メチルスチレン、

(4)

重合法が採用される。

すなわち、アクリル酸又はメタクリル酸の水溶性塩、非水溶性エチレン系不飽和単量体及び触媒を均一に分散させた懸濁水溶液を窒素、ヘリウム、炭酸ガス等の不活性ガスの約100〜250℃に加熱された加熱媒質中に噴霧し、極めて短時間に重合を完結し、直接乾燥固体共重合体を得る噴霧共重合法又は前記懸濁水溶液を約100〜250℃の温度に加熱された移動面上に薄膜の状態で散布し共重合させるとともに乾燥させるところの薄膜共重合法が好適である。

噴霧共重合では重合懸濁水溶液を加熱ガスと混合するのに適しておればどのような機械装置でも使用できる。

薄膜共重合では、重合懸濁水溶液を移動面上に薄膜として拡げて重合するような装置が好ましく使用できる。噴霧又は薄膜共重合の重合所要時間は極めて短く、一般に数秒で重合は完了する。重合懸濁水溶液中の単量体濃度は特に制限されるものではないが、通常約10〜40重

(6)

量多の混合物として用いられよう。

上述したような重合法によれば実質的に乾燥した固体共重合体を することができるといふ利点がある。

本発明方法の実施に当り、重合懸濁水溶液中に、 $\alpha$ -ジビニルベンゼン、 $N, N$ -ジアリルアクリルアミド、ジアリルアミン、ジアリルメタクリルアミド、ジエチレングリコールジビニルエーテル等の架橋剤を添加し部分架橋を行なうこともできる。

本発明によってえられた非水溶性固体共重合体は用途により中和処理に付される。中和処理の温度は特に制限されるものではないが、一般に $0 \sim 100^\circ\text{C}$ で該共重合体と酸性化合物を接触させればよい。方法としては低級アルコール等の不溶性溶媒中に懸濁させ、この系に酸性化合物、例えば酢酸、硫酸またはその溶液を添加して行方方法が一般に採用される。

本発明による吸水機構は不明であるが、カルボン酸塩の電解質部分により吸水し、吸水によ

(7)

特に好適な吸水材料として用いることができ、次の如き有利な点を備えている。

すなわち、第1に本発明の吸水性高分子材料はその構成する分子構造から容易に推定されるように、ほとんど毒性がなく、したがって種々の衛生材料、例えば使い捨ておしめ、タンポン、衛生綿、ほうたい、ナプキンなど人体に接する用途分野にもなんら支障なく用いられることが期待されること、第2には含水状態で長期間使用しても腐敗するおそれがなく、このため種々の産業用途、例えば油中の水の分離剤、その他の脱水または乾燥剤として、あるいは植物や土壌などの保水剤などに好適に用いられること、第3には、工業的に極めて容易に製造され、しかも用途に応じて種々の形状に成形することができる、などの有利な点を持っている。

本発明のヒドロゲルには、その性質に悪影響を及ぼさない範囲において、着色剤、香料その他の添加剤や、無機、有機の種々の充てん剤などを加えることができる。更に本発明のヒドロ

(9)

る膨潤圧に対抗する作用を共重合によって結合した非水溶性単量体によって行っているものと推定される。

以上の如き方法で得られる本発明の高吸水性ヒドロゲルは、はじめにも述べたように、通常は自重の10倍以上の水を吸収する能力を持つがその吸水能は吸収されるべき水が他の物質を含む場合にその物質の種類や量によって変化する。例えば、 $\text{pH}$ の異なる水に対する吸収能について言えば、 $\text{pH}$ が5~11付近の水に対して最高の吸収能を持ち、この場合には自重の100倍以上の水を吸収することができる。また、 $\text{pH}$ がこの範囲から遠ざかるにしたがって、吸水能は低下し、特に $\text{pH}$ が5以下の範囲では吸水能の低下が著しい。しかしこのように酸性液に浸漬したものを、再びアルカリ液に浸漬すると吸水能は完全に復元する。すなわち、水の $\text{pH}$ の変化によって、吸水-放水の可逆的な変化を示す。

このように本発明の吸水性高分子材料は $\text{pH}$ がおよそ5~12の範囲の水を吸収する場合に、

(8)

ゲルは、紙、繊維、布、その他の異種材料と組み合わせることもできる。

以下に実施例を挙げて本発明の方法を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中ヒドロゲルの吸水率は

$$\text{吸水率} = \frac{(\text{吸水ヒドロゲル重量})}{(\text{乾燥ヒドロゲル重量})} \quad (\text{g/g})$$

で表示した。また部数は重量単位である。

実施例1

アクリル酸ナトリウム3.8部、酢酸ビニル5.3部、硫酸ナトリウム3.7部、完全ケン化ポリビニールアルコール1.1部を水150部中に添加して十分攪拌して懸濁水溶液を調整したのち過硫酸アンモニウム2部を添加しさらに攪拌した。この懸濁水溶液を毎分55mlの速度で直径5cmの回転円盤上(40,000回転/分)に供給する。この円盤は直径60cmの垂直円筒によってかこまれている。また、円盤表面上に温度220°Cの加熱噴射熱線を毎分6本の

(10)

速度で加える。これにより酢酸ビニルを約50重量%含む淡黄色の固体共重合体64部(水分1.8%)が得られた。このものの吸水率は440で透明なヒドロゲルであった。

## 実施例2

メタクリル酸カルシウム15部、アクリル酸メチル55部、塩化ナトリウム0.5部、部分ケン化ポリビニルアルコール2部を水100部に添加して十分攪拌して均一懸濁水溶液を調整したのち、過硫酸アンモニウム2部を添加し、さらに攪拌した。この懸濁水溶液を窒素雰囲気下で直径30センチのステンレススチール製の加熱回転ドラム(175℃、2回転/分)上に滴下した。乾燥した固体共重合体は円筒表面から掻き取った。アクリル酸メチルを約80重量%含有していた。このものの吸水率は120で透明なヒドロゲルであった。

## 実施例3

アクリル酸ナトリウム55部、酢酸ビニル15部なる割合の混合物の40%水溶液に対

し過硫酸アンモニウム0.5部とトリエタノールアミン0.25部とを添加して実施例1の操作によって固体共重合体を得た。このものの吸水率は700であった。

(11)

(12完)